

УДК 621.315

© 1990

ИК СПЕКТРЫ КЛАСТЕРОВ РТУТИ В ЦЕОЛИТЕ ТИПА А

В. Н. Богомолов, А. И. Задорожний, Т. М. Павлова,
Ю. В. Улашкевич, Г. Ю. Яшин

Исследованы ИК спектры поглощения десятиангстремных кластеров ртути в цеолитах типа А (NaA и FeA). Возникающие при введении ртути в матрицу полосы в районе 100 и 2000 см^{-1} интерпретируются как поглощение возбуждениями, характерными для кластеров. Ширины полос позволяют оценить энергию взаимодействия кластерных мод.

В настоящей работе описаны результаты исследований и возможная интерпретация оптических свойств кластерных кристаллов NaA—Hg, FeA—Hg. Кристаллы представляют собой трехмерную решетку кластеров Hg с характерным размером $\sim 10 \text{ \AA}$ в полостях цеолита типа А (NaA, FeA). Система полостей в цеолите образует кубическую решетку с постоянной 12.3 \AA , диаметр полости 11.4 \AA [1]. Введение Hg в цеолит проводилось из расплава под давлением 20 кбар при температуре 450 °С. Среднее число атомов Hg на полость, определенное по плотности полученных кристаллов, составило 12—15. Измерения проводились на Фурье-спектрометре IFS-113V фирмы «BRUKER». Температурные изменения в спектрах, описанные ниже, являются полностью обратимыми.

1. Результаты

Впервые получены спектры поглощения кластерных кристаллов NaA—Hg, FeA—Hg как в средней (4000—700 см^{-1}), так и в дальней (700—100 см^{-1}) ИК области в интервале температур 8—300 К (рис. 1, 2).

Обнаружены существенные отличия в спектрах по сравнению со спектрами матриц-цеолитов типа А. Эти отличия можно условно разбить на две группы: 1) возникновение новых полос и изменения (сдвиги, расщепления, изменение формы и относительной интенсивности) полос, отвечающих собственным колебаниям каркаса цеолита [1]; 2) расщепление полос 1000 см^{-1} (колебания связи Si, Al—O), сдвиги в длинноволновую область и изменения относительной интенсивности полосы колебаний двоянных колец каркаса (500—600 см^{-1}), деформационных колебаний (450—470 см^{-1}), колебаний в структурах, образующих входные отверстия в полостях цеолитов (250—400 см^{-1}). Эти изменения, видимо, связаны в основном с процессами взаимодействия матрицы с кластерами и ниже обсуждаться не будут.

Возникновение новых полос поглощения, связанных, очевидно, непосредственно с кластерами Hg, наблюдается в области 100 (рис. 2) и 2000 см^{-1} (рис. 3). Полосы наблюдаются в виде размытого плеча поглощения, которое исчезает при удалении Hg из цеолита. С понижением температуры от 300 до 8 К плечо в районе 100 см^{-1} заметно меняется, плечо в районе 2000 см^{-1} остается практически неизменным.

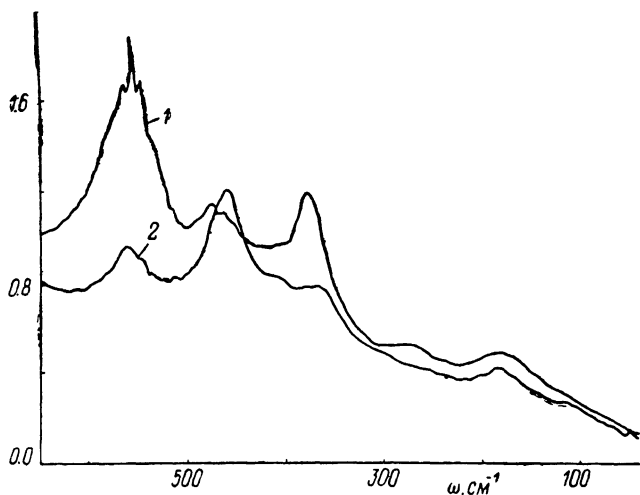


Рис. 1. Спектр поглощения матрицы цеолита FeA (1) и кластерного кристалла FeA—Hg (2) при комнатной температуре.

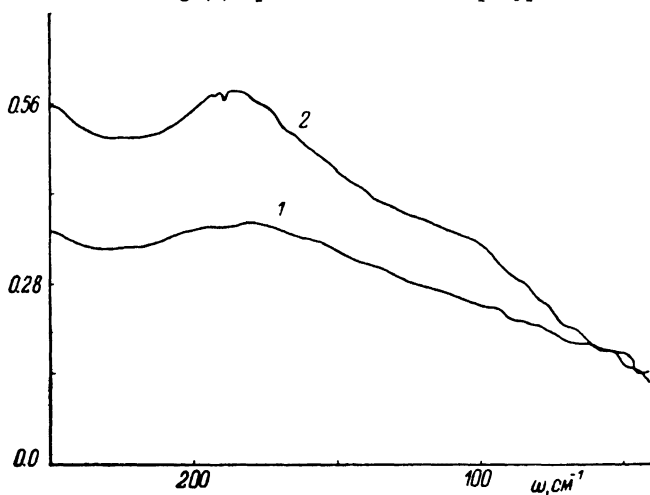


Рис. 2. Появление X-полосы поглощения при введении ртути в FeA. $T=300$ К.
1 — FeA, 2 — FeA—Hg.

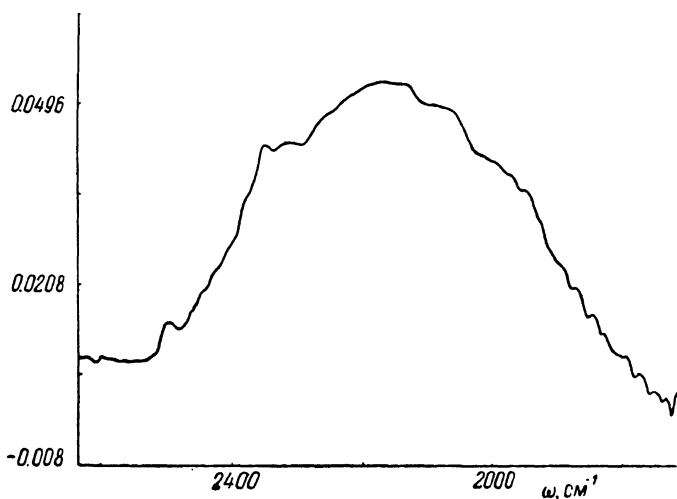


Рис. 3. Появление Y-полосы поглощения при введении ртути в FeA.

Спектр выделен путем вычитания спектра матрицы из спектра кластерного кристалла. $T=300$ К.

1) Обсудим природу полос поглощения в районах 100 (полоса X) и 2000 см⁻¹ (полоса Y), возникающих в матрицах цеолитов типа А при заполнении их ртутью. Обе полосы, видимо, обусловлены одночастичными переходами внутри кластеров, так как оценки для плазменных частот дают частоты, много большие тех, для которых наблюдаются эти полосы.

Для одного кластера вероятность одночастичного перехода под действием света частоты ω из состояния i в состояние f дается формулой

$$W_{i,f} = (2\pi/\hbar) (E_e e)^2 (x_{i,f})^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) [\Phi(E_i) - \Phi(E_f)], \quad (1)$$

где $x_{i,f}$ — матричный элемент компоненты радиус-вектора между начальным и конечным состоянием; $\Phi(E)$ — вероятность заполнения уровня; E_e — эффективное электрическое поле, действующее на кластер, $E_e = E/\epsilon_e(\omega)$. Относительно величины ϵ_e можно сказать, что она много больше диэлектрической проницаемости для чистого цеолита и в принципе могла бы быть вычислена по формуле, подобной формуле Максвелла—Гарнета, если бы данные по диэлектрической проницаемости цеолитов в нужных частотных диапазонах были доступны. С помощью (1) легко получить выражение для коэффициента поглощения η (доля энергии, поглощаемая при прохождении через слой вещества единичной длины)

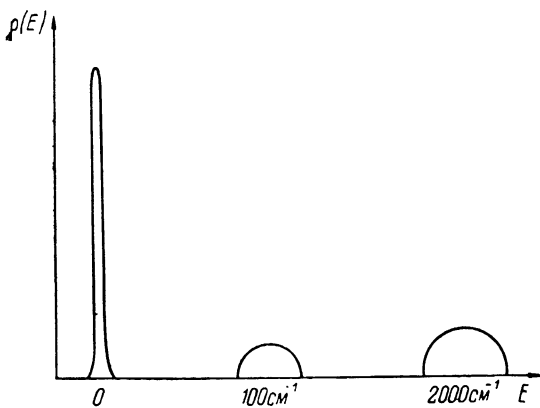


Рис. 4. К обсуждению природы полос поглощения X и Y.

$$\eta = 2 (\pi^2 e^2 N \hbar / \epsilon_e^2 m c) \sum f_{i,f} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) [\Phi(E_i) - \Phi(E_f)]. \quad (2)$$

Здесь N — концентрация кластеров; $f_{i,f}$ — сила осциллятора, введенная по стандартной формуле. Для оценки порядков величин и характерных зависимостей удобно вынести из-под знака суммирования некую среднюю величину $f_{i,f} \equiv f$, тогда (2) приобретает вид

$$\eta = (2\alpha f \pi^2 N \hbar^2 / \epsilon_e^2 m) \int dE \rho(E) \rho(E + \hbar\omega) [\Phi(E) - \Phi(E + \hbar\omega)],$$

где $\rho(E)$ — плотность состояний для одного кластера, $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры. Как теоретические оценки, так и экспериментальные кривые показывают, что основное состояние отделено от возбужденных энергией, большей ширины полосы, т. е. плотность состояний, имеющих отношение к формированию полос X и Y, имеет вид, схематично показанный на рис. 4. При малых температурах, когда возбуждение происходит лишь из основного состояния, для такой плотности уровней имеем

$$\eta = (2\alpha f \pi^2 N \hbar^2 / \epsilon_e^2 m) \rho(\hbar\omega) [\Phi(0) - \Phi(\hbar\omega)]. \quad (3)$$

Представленные на рисунках экспериментальные данные отображают частотную зависимость величины $\lg(S_0/S)$, где S_0 — поток энергии, предположительно вошедший в образец, а S — выходящий поток. Так как

$$\lg(S_0/S) = \eta d \lg e \approx \eta d / 2.3,$$

где d — толщина образца, экспериментальные графики непосредственно отражают частотную зависимость величины η , усредненной по всем кластерам.

2) Проведем полуквалицистивный анализ данных. Концентрация кластеров в матрице цеолита типа А составляет $5.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, так как она равна концентрации α -полостей (в β -полости ртуть не заходит). Коэффициенты экстинкции в максимуме поглощения обеих полос одинаковы по порядку величины, $\kappa \approx 25 \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^2$ ($\kappa = 24.6 \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^2$ для полосы X и $\kappa = 27.6 \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^2$ для полосы Y). При удельном весе матрицы со ртутью $3.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ это дает для η порядок 100 см^{-1} (86 см^{-1} для полосы X и 97 см^{-1} для полосы Y). Удобно, однако, анализировать интегральный показатель I — коэффициент $\eta(k)$, проинтегрированный по всей полосе поглощения. При $T=0$ для I имеем

$$I = 2\pi^2 (N\hbar/\varepsilon_0^2 mc) afQ, \quad (4)$$

где Q — полное число состояний, формирующих полосу. Для полосы X экспериментально $I = 3.0 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, что дает

$$fQ = 1.0 \cdot 10^{-6} \varepsilon_0^2, \quad (5)$$

для Y-полосы $I = 5.0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ и

$$fQ = 1.7 \cdot 10^{-5} \varepsilon_0^2. \quad (6)$$

При величине матричного элемента x_{ij} порядка боровского радиуса сила осциллятора для перехода в X-полосу должна иметь порядок 10^{-5} , а в Y-полосу — 10^{-4} . Величина $\varepsilon(\omega)$ у цеолитов изменяется в пределах от нескольких десятков при низких частотах до нескольких единиц в оптическом диапазоне. Как уже упоминалось, добавление металла в матрицу наверняка увеличивает эту величину во много раз. Приведенные соображения дают основание предположить, что $Q \gg 1$.

Независимо от дальнейшей интерпретации из предыдущего обсуждения формулы (3) ясно, что при $T=0$ форма полос в основном отражает ход плотности состояний. С увеличением T , согласно (3), интегральная интенсивность X-полосы должна убывать на масштабах температур $T \sim 120 \text{ К}$ (что соответствует энергии света с $k \approx 100 \text{ см}^{-1}$), а ее центр тяжести и максимум поглощения должны сдвигаться в область более высоких частот, что и наблюдается экспериментально. При $T \approx 120 \text{ К}$ должно произойти заполнение X-полосы и становится существенной вероятность переходов из X в Y, что должно привести к увеличению интегральной интенсивности Y-полосы и поднятию ее высокочастотного края.

3) Относительно происхождения полос следует отметить следующее. Характерная энергия квантования одноэлектронных состояний в яме с линейными размерами $l \sim 10 \text{ \AA}$, соответствующими размерам α -полостей матрицы, составляет

$$\Delta = \frac{\hbar^2}{2m^*l} \approx \frac{m}{m^*} \cdot 0.034 \text{ эВ} \approx \frac{m}{m^*} \cdot 270 \text{ см}^{-1}.$$

Энергии того же порядка величины соответствуют возбуждению в кластере колебаний квазифононного (или квазимолекулярного) типа, в которых принимают участие ионы Hg. Кроме того, по оценкам из [2], в тот же интервал, видимо, попадают энергии коллективных электронных возбуждений. Все эти многочисленные возбуждения, безусловно, должны сильно взаимодействовать между собой. Из оценки (4)—(6) мы также видим, что вполне возможно $Q \approx 10$ и более при разумных значениях силы осцилляторов. Ситуация здесь во многом аналогична имеющейся при возбуждении сложных ядер; ее принято описывать статистически, при помощи различного рода ансамблей случайных матриц [3–6]. Основанием для статистического описания служит обычно следующий факт: при записи гамильтониана в базе одночастичных функций для одного ядра представляется, что матричные элементы его не подчиняются какой-либо закономерности, т. е. выглядят хаотическим, случайным набором чисел. Дальнейшие соображения аналогичны применению эргодической гипотезы в термодинамике:

предполагается (это предположение до сих пор так и не получило достаточных обоснований), что усредненные по небольшому участку спектра одной матрицы величины совпадают с величинами, усредненными по соответствующему ансамблю. Эта гипотеза проверялась и приводила к хорошему совпадению с экспериментальными данными не только для ядер (см., например, [6], а также ссылки в [4]), но и для достаточно сложных атомов [7]. Заметим, что для применения подобной методики при анализе спектров кластеров Hg в NaA, FeA имеется даже больше оснований, чем в ядрах и атомах. Кроме обычных причин — наличия большого числа исходных уровней с близкой энергией в одночастичной системе (в кластере имеется в среднем 24—28 электронов верхней оболочки на полость и 12—14 ядер), — имеются источники «истинной» случайности — возможное различное заполнение полостей. Оно приводит не только к появлению разброса в гамильтонианах, описывающих движение электрона внутри полости, но и к различному способу фиксации ядер в ней, что приводит в свою очередь к появлению дополнительного случайного потенциала.

Отсутствие сферической симметрии (обусловленное как фиксацией ядер Hg, так и несферичностью полости) приводит к невозможности классификации состояний по моменту L_z и к исчезновению правил отбора для переходов под действием света. Вследствие этого исчезает необходимость разбиения уровней на группы с различными L , специфичная для анализов спектров ядер и атомов [6, 7].

Собственно, грубость модели, а также тот факт, что полосы появляются на фоне богатого спектра, не позволяют надеяться на сколько-нибудь детальное сравнение теоретических предсказаний с экспериментом. Имеющиеся данные позволяют лишь утверждать, что порядки величин и тенденции температурных изменений могут быть описаны с помощью плотности состояний, следующей из простой статистической модели с разумным набором параметров. Отметим, что наиболее интересное следствие статистических моделей — явление расталкивания уровней — должно проявляться в нашей системе при частотах $\omega/c \approx 30 \text{ см}^{-1}$ и, видимо, недоступно для экспериментальных наблюдений, так как полоса, в которой она может проявиться, лежит в области 100 см^{-1} и может быть заселена лишь при относительно высоких температурах, когда весьма малы вероятности переходов внутри самой полосы.

Для анализа рассматриваемых полос следует выбрать ансамбль матриц, у которого распределение одного из диагональных элементов (а именно левого верхнего) не произвольно, а сдвинуто на постоянную величину Δ относительно распределения прочих элементов. Так как система кластеров инвариантна относительно обращения времени, то гамильтониан следует выбрать действительным. Из предыдущего обсуждения ясно, что ансамбль должен приводить к конечной плотности состояний в ограниченном интервале энергий. Этим двум требованиям удовлетворяет гауссовский ансамбль, предложенный Вигнером [3]. В соответствии с вышеизложенным матричные элементы гамильтониана следует считать распределенными с плотностью

$$D \sim \exp \left\{ -\frac{1}{4a^2} \left(\sum_i [H_{ii} - \Delta(1 - \delta_{ii})]^2 - 2 \sum_{i < j} H_{ij}^2 \right) \right\}.$$

В таком ансамбле плотность состояний имеет вид

$$\rho(E) = \begin{cases} (1/2\pi a^2) [4Qa^2 - (E - \Delta)^2], & (E - \Delta)^2 < 4Qa^2, \\ 0, & (E - \Delta)^2 > 4Qa^2, \end{cases} \quad (7)$$

Величина $2a$ имеет смысл среднеквадратичной энергии взаимодействия мод. Сравнивая (7) с полуширинами полос X (30 см^{-1}) и Y (500 см^{-1}), имеем при $Q \approx 10$

$$2a_X \approx 10^{-3} \text{ эВ}, \quad 2a_Y \approx 10^{-2} \text{ эВ}.$$

Список литературы

- [1] Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 780 с.
- [2] Непийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985. 248 с.
- [3] Wigner E. P. // *Ann. Math.* 1951. V. 53. N 1. P. 36—40; 1955. V. 62. N 8. P. 548—554; 1957. V. 65. N 2. P. 203—207; 1958. V. 67. N 5. P. 325—330.
- [4] Дайсон Ф. Статистическая теория энергетических уровней сложных систем. М.: ИЛ. 1963. 122 с.
- [5] Mehta M. L. *Random matrices and the statistical theory of energy levels.* N. Y.—London: Acad. press, 1967. 259 p.
- [6] Rosen J. L., Desjardius J. S., Rainwater J., Havens J. J. // *Phys. Rev.* 1960. V. 118. N 3. P. 687—697.
- [7] Rozenzweig N., Porter C. E. // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. N 5. P. 1698—1714.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 сентября 1989 г.